



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Numéro de publication:

0 185 830
A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt: 84402749.0

(51) Int. Cl.4: H 01 M 4/24
H 01 M 4/20

(22) Date de dépôt: 28.12.84

(43) Date de publication de la demande:
02.07.86 Bulletin 86/27

(64) Etats contractants désignés:
BE CH DE GB IT LI NL SE

(71) Demandeur: SORAPEC Société de Recherches et
d'Applications Electrochimiques
182 rue Carnot
F-94120 Fontenay-sous-Bois(FR)

(72) Inventeur: Doniat, Denis
3 bis rue J.B. Lanoz
F-94170 Le Perreux(FR)

(72) Inventeur: Bugnet, Bernard
13 Allée Guy de Maupassant
F-77420 Champs sur Marne(FR)

(74) Mandataire: Thibon-Littaye, Annick
Cabinet A. THIBON-LITTAYE 11 rue de l'Etang
F-78160 Marly-le-Roi(FR)

(54) Electrode plastifiée de cadmium.

(57) Electrodes plastifiées de cadmium pour générateurs
électrochimiques, réalisées par empâtement d'une matrice
collectrice réticulée à porosité ouverte avec une pâte asso-
ciant à l'oxyde de cadmium un agent plastifiant.

EP 0 185 830 A1

ELECTRODE PLASTIFIEE DE CADMIUM

La présente invention concerne les électrodes pour générateurs électrochimiques.

Elle s'attache plus particulièrement à la description d'une électrode (à oxyde) de cadmium pour accumulateur.

Les voies les plus diverses ont été explorées depuis de nombreuses années afin de parvenir à la réalisation d'électrodes aux performances améliorées. Dans ce domaine les axes de recherche se sont principalement orientés dans le sens d'un allègement des collecteurs, d'une amélioration de la rétention des matières actives, et d'un accroissement de leur rendement électrochimique par l'établissement d'une meilleure collecte des charges.
L'utilisation de collecteurs poreux a ainsi permis de réaliser de sensibles progrès par rapport aux techniques antérieures : par la mise en oeuvre de structures métalliques frittées dans un premier temps, puis plus récemment à travers l'obtention et l'emploi de structures métallisées fibreuses ou réticulées, dont la porosité, à travers tout leur volume, peut atteindre et dépasser 90 %.

L'invention qui fait l'objet du présent brevet concerne une électrode de cadmium dont le collecteur est une structure métallique à forte porosité.

Le substrat métallique préférentiellement utilisé afin de constituer à la fois le collecteur des charges et la matrice de rétention de la matière active, est une structure réticulée, alvéolaire, formant une juxtaposition d'espaces cellulaires, et dont la porosité, totalement ouverte, est supérieure à 95 %.

Cette "mousse métallique" est avantageusement constituée, au moins superficiellement, de nickel. Cette

structure étant généralement obtenue par dépôt(s) métalliques(s) réalisé(s) sur une mousse de polyéther ou polyester, l'épaisseur de ce ou ces dépôts est avantageusement de l'ordre de 5 à 20 μm . Le diamètre moyen des pores est de préférence situé entre 0,3 mm et 1 mm et plus particulièrement aux environs de 0,7 à 0,8 mm. Quant à l'épaisseur de ce substrat, elle est choisie en fonction de l'utilisation qui sera faite de l'électrode de cadmium réalisée. Elle diffère selon que celle-ci est 10 destinée notamment, à être spiralée ou non ou a être incorporée dans des accumulateurs de petites ou grandes dimensions ; elle peut également être déterminée en considération des conditions de fonctionnement et des performances électrochimiques désirées. Elle sera le 15 plus souvent comprise entre 0,5 et 3 mm et préférentiellement entre 1 et 2 mm.

Un collecteur tel que défini précédemment, de 2 mm d'épaisseur, a une masse d'environ 50 mg par centimètre carré de surface apparente ; le rapport entre 20 surface réelle et surface apparente se situe à environ 5.

La matière active de l'électrode, oxyde de cadmium, est introduite à l'intérieur du collecteur - qui assure également la formation de matrice de rétention - sous la forme de pâte.

25 Cette pâte est obtenue par association de la matière active proprement dite et d'un agent plastifiant avec adjonction éventuelle d'un agent de consistance.

Selon l'invention il convient d'ajointre à 30 l'oxyde de cadmium un agent plastifiant qui est préférentiellement du PTFE (polytétrafluoréthylène). Celui-ci est introduit avantageusement sous la forme d'une suspension aqueuse d'une concentration de 60 % environ. La part de PTFE, par rapport à l'oxyde de cadmium est de préférence comprise entre 2 et 4 % en poids, la valeur de 35 3 % pouvant être plus généralement retenue. Un diluant alcoolique est ensuite ajouté au mélange ; il peut s'agir

par exemple d'éthanol, qui peut être de qualité dénaturée. Le rapport optimal, lors de la réalisation de la pâte, entre l'alcool et l'oxyde de cadmium, se situe aux environs de 80 ml d'alcool pour 100 g de CdO. La 5 présence d'un agent plastifiant, qui donne à l'électrode une fois obtenue le caractère dit d'"électrode plastifiée", a pour effet de provoquer au sein de la masse active une fibrilisation qui lui confère des caractéristiques de tenue mécanique améliorée, ce liant réduisant 10 la fragilité de la friabilité de l'ensemble qui acquiert une certaine souplesse.

Il est enfin utile pour une mise en place aisée de la masse active à l'intérieur de la matrice collectrice réticulée, d'introduire au cours de la préparation 15 du mélange, un agent de consistance, dont le rôle consiste à obtenir pour la pâte une onctuosité propre à répondre aux conditions de l'opération d'empâtage. Cet agent de consistance est préférentiellement de la méthyl-cellulose qu'il convient avantageusement d'introduire dans la masse active à raison d'environ 1 % en poids 20 par rapport à l'oxyde de cadmium.

L'empâtage de la structure métallique réticulée est ensuite effectué, manuellement ou au moyen d'un dispositif industriel. Selon l'épaisseur du support et la 25 dimension de ses pores, l'empâtage est préférentiellement réalisé en un ou deux passages. En cas d'empâtage en deux passages il est avantageux d'introduire une première fois la pâte par l'une des faces, puis lors du second passage par l'autre face.

30 Pour une réalisation optimale de l'électrode selon l'invention il est utile de procéder, à la suite de l'empâtage, à certaines opérations complémentaires.

Il est avantageux, immédiatement après empâtage 35 d'effectuer sur l'électrode un calandrage sous faible pression, par exemple au moyen de rouleaux caoutchoutés.

Un séchage est conseillé afin d'éliminer l'eau

et l'alcool contenus dans la masse active. Il convient d'éviter que ce séchage ne soit effectué de façon trop brutale ce qui risquerait de provoquer un craquellement de la masse. Ce soucis conduit à réaliser cette étape de 5 séchage à basse température, de préférence non supérieure à 100 °C.

Il est particulièrement avantageux, selon la présente invention, d'effectuer ensuite une opération de "dopage" de l'électrode. Ce dopage au nickel est obtenu 10 par immersion de l'électrode dans une solution de nitrate de nickel, dont la concentration optimale se situe aux environs de 50 g/litre. Le temps d'immersion est préférentiellement d'environ une minute, temps durant lequel s'opère l'imprégration de l'électrode.

15 L'objet du dopage est de conférer à l'électrode de cadmium réalisée selon l'invention une meilleure tenue électrochimique en cyclage. En effet, dans le cas où l'on ne réalise pas cette opération, on peut constater, après quelques dizaines de cyclages, une dérive de l'électrode, 20 dont la capacité diminue alors progressivement. Lorsque l'électrode a été soumise à dopage au nickel, elle peut supporter plusieurs milliers de cycles de charge-décharge sans dégradation de sa capacité.

Après cette étape du processus de réalisation 25 il est utile d'effectuer un second séchage, dans des conditions analogues à celles qui ont déjà été indiquées plus haut pour le premier séchage.

Enfin il est avantageux, selon l'invention, de procéder en dernier lieu à un compactage de l'électrode. 30 Celui-ci a une double raison d'être. D'une part, en permettant de réduire l'épaisseur de l'électrode, il conduit, par une simple opération mécanique, à en augmenter la capacité ohmique. D'autre part il assure une consolidation de l'électrode qui acquiert une meilleure tenue mécanique. Ce compactage est préférentiellement effectué sous une pression d'environ 200 kg/cm² de surface 35

apparente, ce qui conduit à réduire l'épaisseur de l'électrode de moitié.

Une électrode de cadmium réalisée selon l'invention, et ayant fait l'objet d'un processus de préparation incluant l'ensemble des étapes définies ci-dessus offre une capacité volumique d'environ 700 Ah/litre et une capacité massique d'environ 250 Ah/kg. Une électrode de ce type ne présente aucune perte de capacité après 1000 cycles de charge-décharge en C/2 à une profondeur de décharge de 80 %.

Naturellement, et comme il résulte d'ailleurs largement de ce qui précède, l'invention ne se limite pas aux exemples qui viennent d'être donnés, mais en embrasse toutes les variantes.

REVENDICATIONS

1. Electrode plastifiée de cadmium pour générateur électrochimique caractérisé en ce qu'elle est réalisée par empâtage dans toute son épaisseur d'une 5 structure métallique réticulée à porosité totalement ouverte.

2. Electrode plastifiée de cadmium selon la revendication 1, caractérisée en ce que sa matrice collectrice réticulée, constituée au moins superficiellement 10 de nickel est d'une épaisseur comprise entre 0,5 et 3 mm, le diamètre moyen de ses pores étant d'environ 0,7 à 0,8 mm.

3. Electrode plastifiée de cadmium selon la revendication 1, caractérisée en ce que la matière active 15 introduite dans la matrice réticulée se présente sous la forme d'une pâte associant à l'oxyde de cadmium un agent plastifiant.

4. Electrode plastifiée de cadmium selon les revendications 1 et 3, caractérisée en ce que la pâte constituant la matière active est formée d'oxyde de 20 cadmium, de PTFE (polytétrafluoréthylène) en tant qu'agent plastifiant et d'un alcool en tant que diluant.

5. Electrode plastifiée de cadmium selon les revendications 1, 3 et 4, caractérisée en ce que, lors de 25 sa préparation, la pâte constituant la matière active est composée, à partir d'oxyde de cadmium, le PTFE étant introduit en suspension aqueuse d'une concentration d'environ 60 %, la part de PTFE représentant 2 à 4 % en poids par rapport à l'oxyde de cadmium, l'alcool étant de 30 l'éthanol apporté à raison d'environ 80 ml pour 100 g d'oxyde de cadmium.

6. Electrode plastifiée de cadmium selon les revendications 1 et 3, caractérisée en ce que la pâte constituant la matière active comprend de la méthyl-

cellulose, en tant qu'agent de consistance, à raison d'environ 1 % en poids par rapport à l'oxyde de cadmium.

7. Electrode plastifiée de cadmium selon la revendication 1, caractérisé en ce que, une fois réalisée l'empâtage de la matrice collectrice réticulée, l'électrode est soumise à un calandrage puis à un séchage.

8. Electrode plastifiée de cadmium selon la revendication 1, caractérisée en ce que la matière active est dopée au nickel, par imprégnation pendant environ une minute dans une solution de nitrate de nickel, cette opération étant éventuellement complétée par un séchage de l'électrode.

9. Electrode plastifiée de cadmium selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle est soumise à un compactage qui en réduit l'épaisseur.

10. Procédé de réalisation d'électrode plastifiée de cadmium, caractérisé en ce que la matière active est introduite par empâtage et remplit dans toute son épaisseur une matrice collectrice constituée par une structure métallique réticulée à porosité totalement ouverte, la pâte étant constituée par mélange d'oxyde de cadmium, de PTFE à raison d'environ 2 à 4 % en poids par rapport à l'oxyde de cadmium, l'électrode ainsi constituée étant ensuite calandrée puis séchée avant d'être dopée au nickel par immersion et imprégnation dans une solution de nitrate de nickel, une nouvelle fois et enfin compactée de telle sorte que son épaisseur soit réduite.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

0185830

Numéro de la demande

EP 84 40 2749

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication en cas de besoin des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. 4)
X	PATENTS ABSTRACTS OF JAPAN, volume 8, no. 209, (E-268)(1646) 22 septembre 1984, & JP - A - 59-94373 (SANYO DENKI K.K.) 31-05-84 * Abrégé *	1,2,3 6,7,9	H 01 M 4/24 H 01 M 4/80
Y	IDEM	8	
X	---		
X	US-A-4 177 157 (R.L. ADAMS) * Colonne 1, lignes 10-13; colonne 2, ligne 66 - colonne 3, ligne 4; colonne 3, lignes 60-65; colonne 4, lignes 5-19 *	1,3,4 7,9	
X	---		
X	PATENTS ABSTRACTS OF JAPAN, volume 4, no. 87, (E-16)(569) 21 juin 1980, & JP - A - 55-53874 (FURAKAWA DENCHI K.K.) 19-04-1980 * Abrégé *	1,3,9	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. 4)
X	---		H 01 M
X	PATENTS ABSTRACTS OF JAPAN, volume 7, no. 166, (E-188)(1311) 21 juillet 1983, & JP - A - 58-73962 (SHINKOUBE DENKI K.K.) 04-05-1983 * Abrégé *	1	
	---	-/-	
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE	Date d'achèvement de la recherche 22-08-1985	Examinateur D'HONDT J.W.	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul	T : théorie ou principe à la base de l'invention		
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie	E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date		
A : arrière-plan technologique	D : cité dans la demande		
O : divulgation non-écrite	L : cité pour d'autres raisons		
P : document intercalaire	& : membre de la même famille, document correspondant		



Offic européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

0185830

Numéro de la demande

EP 84 40 2749

Page 2

CATEGORIE	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. 4)
X	CHEMICAL ABSTRACTS, volume 92, no. 2, janvier 1980, page 140, abrégé 8885n, Columbus, Ohio, US; & JP - A - 79 106 828 (FURUKAWA BATTERY CO., LTD.) 22-08-1979 * Abrégé *	1, 3, 6	
Y	---	8	
A	FR-A-2 296 276 (CHLORIDE GROUP LIMITED) * Page 51, paragraphe 2, revendication 22 *		
---		4	
A	PATENTS ABSTRACTS OF JAPAN, volume 4, no. 145, (E-29)(627) 14 octobre 1980, & JP - A - 55-95269 (NIPPON DENCHI K.K.) 19-07-1980 * Abrégé *		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. 4)

A	CHEMICAL ABSTRACTS, volume 94, no. 6, 9 février 1981, page 191, abrégé 33706d, Columbus, Ohio, US; & JP - A - 80-109 370 (JAPAN STORAGE BATTERY CO. LTD.) 22-08-1980 * Abrégé *	4	

A	---	2	
	PATENTS ABSTRACTS OF JAPAN, volume 8, no. 200, (E-266)(1637) 13 septembre 1984, & JP - A - 59-90358 (NIHON DENCHI K.K.) 24-05-1984 * Abrégé *		
	---	-/-	

Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications

Lieu de la recherche	Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
LA HAYE	22-08-1985	D'HONDT J. W.

CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES

- X : particulièrement pertinent à lui seul
- Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie
- A : arrière-plan technologique
- O : divulgation non-écrite
- P : document intercalaire

T : théorie ou principe à la base de l'invention
E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date

D : cité dans la demande
L : cité pour d'autres raisons

S : membre de la même famille, document correspondant



RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

0185830
Numéro de la demande

EP 84 40 2749

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			Page 3
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. 4)
E	FR-A-2 548 459 (SORAPEC S.A.) * En entier *	1-10	
A	FR-A-1 087 590 (VEB GRUBENLAMPENWERKE) ---		
A	PATENTS ABSTRACTS OF JAPAN, volume 7, no. 182, (E-192)(1327) 11 août 1983, & JP - A - 58-87765 (MATSUSHITA DENKI SANGYO K.K.) 25-05-1983 * Abrégé.*	1,7	
X	PATENTS ABSTRACTS OF JAPAN, volume 6, no. 182, (E-131)(1060) 18 septembre 1982, & JP - A - 57-96463 (MATSUSHITA DENKI SANGYO K.K.) 15-06-1982 * Abrégé *	1,3,9	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. 4)

Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE	Date d'achèvement de la recherche 22-08-1985	Examinateur D'HONDT J.W.	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul	T : théorie ou principe à la base de l'invention		
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie	E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date		
A : arrrière-plan technologique	D : cité dans la demande		
O : divulgation non-écrite	L : cité pour d'autres raisons		
P : document intercalaire	& : membre de la même famille, document correspondant		